

DOI: 10.17516/1998-2836-0160

УДК 547.992.3; 634.0.86

Study of the Structure and Properties of Carbon Gels from Abies Lignin and Tannins

Nadezhda M. Mikova^{*a},
Anatolii M. Zhizhaev^a, Ivan P. Ivanov^a,
Maxim A. Lutoshkin^a and Boris N. Kuznetsov^{a,b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 06.12.2019, received in revised form 07.12.2019, accepted 15.01.2020

Abstract. Carbon tannin-lignin-formaldehyde (TLF) gels were obtained for the first time by carbonization of organic xerogels synthesized by sol-gel condensation of formaldehyde with polyphenolic substances isolated from abies wood and bark – ethanol lignin and condensed tannins. The effect of the mass ratio of the tannins/lignin (T/L) components in the range 1:0 – 1:2 on the specific surface areas, porous volume, apparent density, and microstructure of carbon tannin-lignin-formaldehyde gels has been studied. It was found that the density of the carbon gels increases from 0.52 to 0.60 g/cm³ with a rises in the T/L ratio from 1:0 to 1:0.2 and 1:0.5 in the initial gel and then decreases to 0.20 and 0.13 g/cm³ with an increase in the lignin content to T/L ratios of 1:1 and 1:2, respectively. The study of the porous structure of carbon gels by the BET method showed that the carbon TLF gel obtained at a T/L ratio 1:2 is characterized by the highest specific surface area (538 m²/g). Using scanning electron microscopy, the structures of TF and TLF carbon gels have been studied. It has been established that the size of globular particles has a decisive influence on the structure of gels. The size of the globule particles increases with increasing of lignin content in the composition of the tannin-lignin-formaldehyde gel that leads to the formation of a less ordered structure of the carbon gel. The porous structure of TLF carbon gels obtained from abies polyphenolic substances can be regulated by varying the ratio of tannins:lignin. The obtained carbon gels can be used as sorbents and catalyst supports.

Keywords: carbon gels, synthesis, tannins, ethanollignin, density, surface, porosity, microstructure.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: nm@icct.ru

Citation: Mikova N.M., Zhizhaev A.M., Ivanov I.P., Lutoshkin M.A., Kuznetsov B.N. Study of the structure and properties of carbon gels from abies lignin and tannins, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(1), 109-121. DOI: 10.17516/1998-2836-0160

Изучение строения и свойств углеродных гелей из лигнина и танинов пихты

**Н.М. Микова^а, А.М. Жижаев^а,
И.П. Иванов^а, М.А. Лутошкин^а, Б.Н. Кузнецов^{а,б}**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Впервые получены углеродные таннин-лигнин-формальдегидные (ТЛФ) гели карбонизацией органических ксерогелей, синтезированных золь-гель конденсацией формальдегида с полифенольными веществами, выделенными из древесины и коры пихты – этаноллигнина и конденсированных танинов. Изучено влияние массового соотношения компонентов таннин/лигнин (Т/Л) в интервале 1:0 – 1:2 на удельную поверхность, пористый объем, кажущуюся плотность и микроструктуру углеродных таннин-лигнин-формальдегидных гелей. Установлено, что плотность ТЛФ углеродных гелей возрастает от 0,52 до 0,60 г/см³ с ростом в исходном геле отношения Т/Л от 1:0 до 1:0,2 и 1:0,5 и затем снижается до значений 0,20 и 0,13 г/см³ с увеличением содержания лигнина до отношений Т/Л, равных 1:1 и 1:2 соответственно. Изучение пористой структуры углеродных гелей методом БЭТ показало, что наиболее высокой удельной поверхностью отличается углеродный ТЛФ-гель, полученный при отношении Т/Л, равном 1:2 (538 м²/г). Методом сканирующей электронной микроскопии изучено строение ТФ и ТЛФ углеродных гелей. Установлено, что размер глобулярных частиц оказывает определяющее влияние на структуру гелей. Размер частиц-глобул возрастает с повышением содержания лигнина в составе таннин-лигнин-формальдегидного геля, что приводит к формированию менее упорядоченной структуры углеродного геля. Пористую структуру углеродных ТЛФ-гелей, полученных из полифенольных веществ пихты, можно регулировать путем вариации соотношения таннины:лигнин. Полученные углеродные гели могут найти применение в качестве сорбентов и подложек катализаторов.

Ключевые слова: углеродные гели, синтез, таннины, этаноллигнин, плотность, поверхность, пористость, микроструктура.

Цитирование: Микова, Н.М. Изучение строения и свойств углеродных гелей из лигнина и танинов пихты / Н.М. Микова, А.М. Жижаев, И.П. Иванов, М.А. Лутошкин, Б.Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(1). С. 109-121. DOI: 10.17516/1998-2836-0160

Синтез углеродных гелей с использованием предшественников – органических гелей, получаемых на основе биополимеров (лигнинов, танинов и др.), является активной областью исследований. Углеродные гели востребованы во многих областях благодаря таким свойствам, как низкая плотность, высокая пористость и развитая удельная поверхность [1-4].

Углеродные гели (УГ) обычно получают путем пиролиза органических аэрогелей, синтезированных золь-гелевой поликонденсацией альдегидов, чаще формальдегида, с синтетическими фенольными соединениями, такими как резорцинол или фенол [5-8]. Однако более дешевые и экологичные углеродные гели могут быть приготовлены из органических гелей, синтезированных с использованием природных полифенольных веществ – конденсированных танинов и лигнина, альтернативных дорогому резорцинолу и токсичному фенолу [9, 10].

Известно, что использование дубильных веществ, выделяемых из коры и древесины тропических растений (танины квербахо), позволяет получать органические и углеродные ксерогели с контролируемой пористостью [11, 12]. Лигнин также является распространенным, дешевым, возобновляемым и нетоксичным природным полимером фенольного типа. Из-за структурного сходства с фенолом лигнин, как и танины, может стать альтернативой резорцинолу и фенолу при синтезе органических и углеродных гелей [10, 13-16].

Использование лигнина древесины и полифенолов древесной коры позволяет снизить себестоимость получаемых гелей и повысить экологическую безопасность их производства.

Биомасса хвойных деревьев имеет хорошие перспективы для применения в качестве дешевого и возобновляемого сырья для получения полифенольных веществ, представленных конденсированными пирокатехиновыми танинами и лигнином [17, 18].

Карбонизация органических аэрогелей в инертной среде при температурах 600-1000 °С является традиционным путем получения углеродных гелей, отличающихся от своих органических предшественников большей термической и химической устойчивостью и более развитой удельной поверхностью [19, 20]. В процессе контролируемой термообработки за счет эволюции лабильных функциональных групп и фрагментов формируется более стабильная и совершенная структура углеродного геля.

В настоящей работе в качестве предшественников углеродных гелей использовали таннин-лигнин-формальдегидные органические ксерогели, приготовленные на основе нового источника полифенольных соединений – конденсированных танинов и этаноллигнина, выделяемых, соответственно, из коры и древесины пихты.

Целью работы являлось изучение влияния содержания лигнина в составе органических таннин-лигнин-формальдегидных ксерогелей, синтезированных на основе конденсированных танинов и этаноллигнина пихты, на строение и свойства углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей при температуре 800 °С.

Экспериментальная часть

Для получения исходных органических гелей использовали полифенольные соединения – конденсированные танины и этаноллигнин. Танины были извлечены из коры пихты этанолом после ее предварительного обессмоливания диэтиловым эфиром по методике [21]. Этанол-

лигнин получали из опилок древесины пихты путем их обработки 60%-м водным раствором этанола в автоклаве при температуре 180 °C [22].

Синтез органических таннин-формальдегидных (ТФ) и таннин-лигнин-формальдегидных (ТЛФ) гелей проводили по методике, описанной в [23]. Органические ксерогели были приготовлены методом конденсации с формальдегидом смеси таннинов коры пихты и этаноллигнина древесины пихты (далее просто лигнин), взятых в интервале массовых соотношений (Т/Л) от 1:0 – 1:2. В качестве катализатора использовали 35% HCl.

Получение углеродных ксерогелей из органических предшественников осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи. Температура карбонизации составляла 800 °C, изотермическая выдержка 2 ч. Скорость нагрева печи была 5 °C/мин, скорость газа аргона составляла 500 мл/ч.

Выход карбонизатов (%) определяли на сухую массу исходного образца, ошибки определения выхода находились в пределах $\pm 1\text{--}3\%$.

Текстурные характеристики полученных углеродных гелей измеряли методом равновесной адсорбции–десорбции азота при минус 196 °C в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995 на автоматическом анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Образцы дегазировали в течение 2 ч в вакууме при 250 °C перед измерениями адсорбции. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, $S_{\text{БЕТ}}$, определенную методом Брунауэра–Эммет–Теллера, и V_{tot} – суммарный объем пор, рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 \geq 0.995$.

Распределение мезопор по размерам определяли методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор произведен с помощью t-метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Исследование морфологии поверхности органических и углеродных ксерогелей проводили методом сканирующей электронной микроскопии во вторичных электронах на приборе S5500 (Hitachi, Япония). Перед исследованием образцы закрепляли на столике для образцов двухсторонним проводящим углеродным скотчем. Поверхность образцов напыляли платиной на магнетроне K575X (Emitech, Англия).

Кажущуюся (насыпную) плотность углеродных гелей (ρ , г/см³) рассчитывали по трем параллельным измерениям на основе отношения массы измельченного в порошок образца к занимаемому им объему.

Способность углеродных гелей к сорбции паров модельного вещества – бензола – определяли в стационарных условиях равновесного заполнения пор в эксикаторе.

Результаты и их обсуждение

Получение углеродных гелей (УГ) осуществляли в несколько этапов: синтез органических гелей, замена растворителя в порах, сушка и карбонизация органических ксерогелей в инертной атмосфере. Каждая из стадий оказывает влияние на конечные свойства получаемого продукта. Общая схема приготовления углеродных гелей представлена в виде табл. 1, в верхней части которой приведены условия и параметры основных стадий синтеза, а в нижней – исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты.

Таблица 1. Общая схема получения углеродного геля

Table 1. General scheme for producing carbon gel

Исходные компоненты геля	Массовое отношение Т/Л	Сшивающий агент	Реакция поликонденсации (85 °С, 5 сут)	Замена растворителя (40 °С, 3 сут)	Сушка воздух/вакуум, – 18–40 °С, 7 сут	Карбонизация, 800 °С, 2 ч, аргон
Таннин/Лигнин, Т/Л	1:0 – 1:2	Формальдегид	Переход золь/гель	Органический гель	Ксерогель	Углеродный гель

Таблица 2. Выход и характеристики пористости углеродных гелей из лигнина и таннинов пихты

Table 2. Yield and porosity characteristics of carbon gels from abies lignin and tannins

Углеродные гели, полученные при различном массовым соотношении таннин:лигнин					
Таннин: лигнин, Т/Л	1:0	1:0,2	1:0,5	1:1	1:2
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	483	430,6	290	457	536
$V_{\text{пор}}$, г/см ³	0,24	0,22	0,15	0,23	0,26
Выход УГ, %	42,2	43,0	47,5	45,16	41,80
ρ , г/см ³	0,52	0,59	0,60	0,20	0,13

Выходы полученных из органических предшественников углеродных гелей, определенные как отношение массы карбонизованных остатков к массе исходной высушенной навески органического образца, составили от 41,8 до 47,5 %.

Карбонизация органических ксерогелей (800 °С, 2 ч) приводит к значительному развитию пористости. Удельная площадь поверхности углеродных гелей варьируется от 290 до 536 м²/г, в зависимости от соотношения Т/Л (табл. 2). Для их органических предшественников значения удельной поверхности не превышают 1–9 м²/г.

Пористая структура углеродных гелей была изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Значения удельных поверхностей, пористого объема ($S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$), насыпной плотности (ρ , г/см³), выходов (%) для углеродных гелей, полученных при вариации соотношения таннин/лигнин, представлены в табл. 2.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота при минус 196 °С на углеродных образцах, полученных карбонизацией органических ксерогелей с различным содержанием лигнина. Анализ этих изотерм свидетельствует о разнообразии пористой структуры изученных углеродных гелей – от широкопористых, обладающих широким распределением пор по размерам и значительной мезопористостью (кривые 2 и 3), до преимущественно микропористых (кривые 1, 4 и 5).

Изотерма адсорбции N₂ на образце таннин-формальдегидном углеродном геле (рис. 1, кривая 1) по своей форме соответствует микропористому материалу с незначительным вкладом мезопор. Введение лигнина в состав исходного геля в соотношениях Т/Л 1:0,2 и 1:0,5 изменяет вид изотерм соответствующих углеродных гелей: они представляют собой

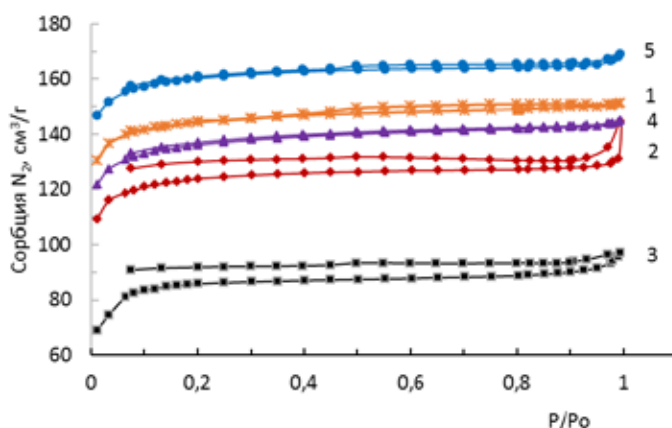


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на образцах углеродных ксерогелей, полученных при вариации соотношения Т/Л: 1 – 1:0; 2 – 1:0,2; 3 – 1:0,5; 4 – 1:1; 5 – 1:2

Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms on carbon gel samples obtained at a variation of ratio T/L: 1 – 1:0; 2 – 1:0,2; 3 – 1:0,5; 4 – 1:1; 5 – 1:2

комбинации I и IV типа (рис. 1, кривые 2 и 3), характерные для мезо-микропористых материалов [24].

Смешанный характер пор в этих образцах углеродных гелей проявляется широкой открытой десорбционной ветвью, уходящей в низкие значения P/P_0 . Такое «отклонение» от традиционной формы изотерм, возможно, обусловлено неоднородным распределением пор по размерам и энергетической неоднородностью адсорбции азота в порах различной формы [25]. В случае углеродных сорбентов с преимущественными размерами пор между 2 и 3 нм может происходить мультислойная адсорбция и капиллярная конденсация при отношениях давлений P/P_0 , близких к единице [26].

Вытекающие из одинакового вида изотерм (кривая 2 и 3) предположения подтверждаются результатами БЭТ-изучения пористой структуры углеродных гелей (табл. 3). Исходя из полученных данных, средний размер пор для УГ с отношением Т/Л 1:0,2 и 1:0,5 составил соответственно 2,15 и 2,07 нм. В отсутствие лигнина в исходном составе геля средний размер пор ТФ углеродного ксерогеля составляет 1,94 нм, а общий пористый объем в основном представлен микропорами, доля которых достигает 83 %.

Результаты изучения пористой структуры углеродных гелей (табл. 3) показали, что прослеживается определенная зависимость изменения удельной площади поверхности, объема и размера микропор как функции от исходного соотношения таннинов и лигнина в органических гелях. Однако такая зависимость не носит линейный характер. Величина площади поверхности ТЛФ углеродных гелей, приготовленных при отношениях Т/Л, равных 1:0,2 и 1:0,5, последовательно снижается до 290 м²/г по сравнению с таннин-формальдегидным УГ (483 м²/г). Относительный вклад объема мезопор для этих лигнин-содержащих образцов, рассчитанный по методу ВЈН, выше в 2-3 раза, чем в случае таннин-формальдегидных УГ. Средний размер мезопор также существенно больше – 15,4 и 11,4 нм. Изотермы отвечают смешанному типу мезо-микропористых объектов; доля микропор в обоих образцах составляет около 73 %.

Таблица 3. Характеристика пористой структуры углеродных гелей, полученных из танинов и лигнина пихты при вариации их соотношений в интервале 1:0 – 1:2

Table 3. Characterization of the porous structure of carbon gels obtained from abies tannins and lignin at a variation of their ratios in the range 1:0 – 1:2

Образец УГ, Т/Л	Измерения методом BET			Расчет методом ВЖН, мезопоры			DFT-метод, микропоры ≤ 2 нм	
	S_{BET} , м ² /г	V_{tot} , см ³ /г	Размер пор, нм	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Размер пор, нм	Объем, см ³ /г	Доля, %
1:0	483	0,23	1,94	10,9	0,01	4,2	0,19	83
1:0,2	415	0,22	2,15	8,5	0,03	15,4	0,16	73
1:0,5	290	0,15	2,07	6,3	0,02	11,4	0,11	73
1:1	457	0,22	1,96	13,3	0,01	4,3	0,17	77
1:2	536	0,26	1,95	9,8	0,01	5,6	0,21	81

Очевидно, введение крупных макромолекул лигнина в исходный раствор органического геля способствует формированию глобулярных частиц большого размера и, следовательно, приводит к увеличению размера мезо- и макропор [27]. Данные БЭТ-изучения подтверждают, что поры углеродных ТЛФ-гелей (2,07 и 2,15 нм) шире, чем поры ТФ (1,94 нм).

Различие в структуре углеродных образцов ТФ и ТЛФ (Т/Л = 1:0,5) гелей подтверждается результатами их изучения методом СЭМ (рис. 2).

На СЭМ-снимке образца ТФ-геля наблюдается тонкая микронодулярная структура с различной пространственной упаковкой из полимерных цепочек. Пространственная сеть соткана из однородных глобулярных частиц размером менее 10 нм. На СЭМ-снимке ТЛФ углеродного геля, в исходном составе которого отношение Т/Л равно 1:0,5, видно, что поверхность образца состоит из объемных конгломератов слипшихся частиц, разделенных

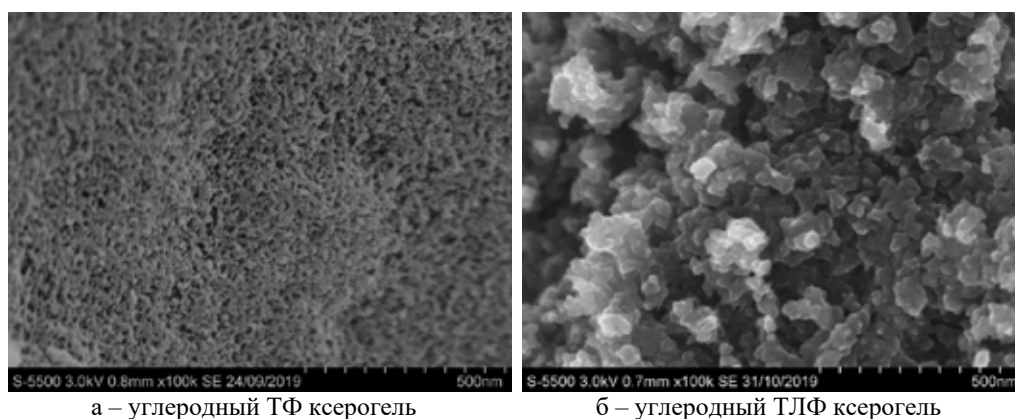


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов танин-формальдегидного (а) и танин-лигнин-формальдегидного (Т/Л = 1:0,5) (б) углеродных гелей (увеличение 1×10^5 раз)

Fig. 2. SEM images of samples of tannin-formaldehyde (a) and tannin-lignin-formaldehyde (T/L = 1:0.5) (b) carbon gels (magnification 1×10^5 times)

большими полостями размером 50-150 нм. Отдельные частицы плохо различимы, они имеют несимметричную форму и образуют сросшиеся друзы величиной до 100 нм и более.

Дальнейшее увеличение количества введенного лигнина в исходный органический гель в соотношениях (Т/Л = 1:1 и 1:2) приводит к возрастанию значений удельной поверхности углеродных ТЛФ-гелей до 483 и 536 м²/г. При этом объем микропор также возрастает; согласно DFT-расчетам доля микропор размером ≤ 2 нм увеличивается до 77 и 81 %, соответственно для Т/Л = 1:1 и 1:2.

Следует отметить, что результаты изучения пористой структуры углеродных ТЛФ гелей с большим содержанием лигнина (Т/Л=1:1 и 1:2) не вполне соответствуют литературным данным. Так, в ряде работ [10, 28, 29] сообщается о снижении площади поверхности органических лигнин-содержащих аэрогелей по мере увеличения количества лигнина, вводимого в исходный раствор.

Увеличение удельной поверхности и возрастание микропористости полученных нами углеродных ТЛФ-гелей можно объяснить использованием вместо технических лигнинов более реакционного этаноллигнина, выделенного из хвойной древесины [22]. Этаноллигнин пихты отличается от используемых другими авторами лигнинов (крафт-лигнины, сода-лигнины) [30] более однородным составом, меньшей молекулярной массой и практическим отсутствием примесей. Он имеет молекулярную массу, близкую к массе танинов пихты, и способен в условиях получения геля образовывать дополнительные внутримолекулярные сшивки не только с участием гидроксильных и С-О карбонильных групп лигнина, но и за счет реакций самоконденсации [31]. Повышение числа фенольных единиц в макромолекулярной структуре лигнин-содержащего геля может являться причиной увеличения удельной поверхности ТЛФ-гелей в результате карбонизации [32].

Особенность пористой структуры ТЛФ углеродных гелей, приготовленных с высоким содержанием лигнина (Т/Л = 1 и 2), состоит в их малой усадке в процессе карбонизации. Из-за большого размера образующихся полимерных глобулярных частиц такие гели более устойчивы к спеканию [28, 29, 33]. Однако крупные молекулы лигнина затрудняют формирование компактной структуры геля, хотя и способствуют сохранению формы образца после карбонизации.

СЭМ-изображения микроструктурированных углеродных гелей, полученных из органических ксерогелей с большим содержанием лигнина, приведены на рис. 3 и 4.

На снимке углеродного ТЛФ-геля с соотношением Т/Л, равным 1:1 (рис. 3а), наблюдается относительно равномерное распределение пор в углеродной матрице. Углеродный ксерогель имеет частично открытые клеточные структуры с каркасом из непрерывных цепочек частиц, образующих кое-где пустоты размером 3–6 мкм. Глобулярные частицы, гладкие и однородные по размеру, с асимметричной формой и непористой поверхностью, тесно связаны между собой (рис. 3б).

SEM-изображение углеродного образца с самым большим исходным соотношением Т/Л = 1:2 (рис. 4) показывает, что структура образца сохраняет свою пространственную сеть и извилистость, но поры становятся менее равномерными по размеру и менее регулярными. Полимерные цепочки, скручиваясь в плотные жгуты, образуют набор пустот большого размера (до 6-9 мкм).

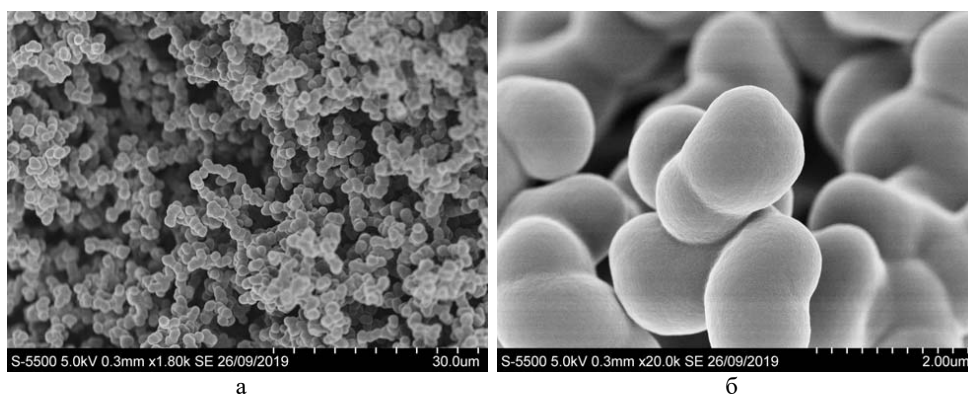


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности углеродного ТЛФ-геля ($T/L = 1:1$), увеличение в 1800 раз (а), и агломерата из частиц геля, увеличение в 20 000 раз (б)

Fig. 3. SEM– images of the surface of a carbon TLF gel ($T/L = 1:1$), magnification 1800 times (a) and agglomerate from gel particles, magnification 20 000 times (b)

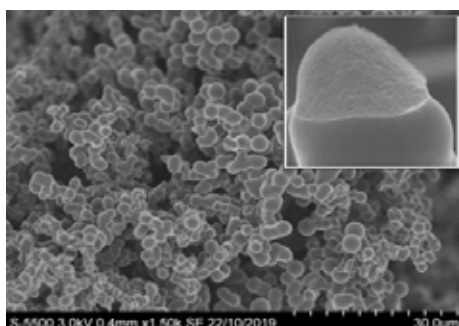


Рис. 4. СЭМ-изображение углеродного ТЛФ геля ($T/L = 1:2$, увеличение в 1500 раз) и фрагмента отдельной глобулярной частицы (увеличение в 6×10^3 раз)

Fig. 4. SEM-image of a carbon TLF gel ($T/L = 1:2$, magnification $1,5 \times 10^3$ times) and a fragment of an individual globular particle (magnification 6×10^3 times)

Наблюдается слияние двух или более глобулярных частиц с образованием макрочастиц с менее симметричными очертаниями. При этом поверхность частиц остается однородно гладкой, хотя на изломе частиц (см. фрагмент отдельной частицы в правом углу) под тонкой стенкой проявляется более пористая структура.

Термическая обработка не только изменяет химический состав исходного органического геля, но также преобразует его структуру и пористость. Удаление в процессе карбонизации летучих и лабильных веществ приводит к образованию микропористости в полимерных узелках. Наличие большого количества лигнина в исходном геле способствует образованию углеродных гелей с меньшей плотностью. Так, плотность углеродного геля с отношением T/L , равным $1:1$, составляет $0,2 \text{ г/см}^3$, а для УГ с более высоким содержанием лигнина ($T/L = 1:2$) плотность имеет самое низкое значение – $0,13 \text{ г/см}^3$, которое сравнимо с плотностью фенол- и резорцинол-формальдегидных гелей [8, 28, 34].

Таким образом, исходя из изучения физико-химических свойств и сравнения микроструктурных различий таннин-формальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных углеродных

ксерогелей, можно сделать следующие выводы: ТФ углеродный гель имеет каркас из относительно однородных, гомогенно распределенных в различных направлениях и более жестко связанных частиц, чем ТЛФ-гели. Компактная структура ТФ углеродного геля содержит значительно меньше пустых пространств внутри структуры, чем в УГ, содержащих лигнин ($T/L = 1:0,2$ и $1:0,5$).

Структура углеродных гелей с высоким содержанием лигнина ($T/L = 1:1$ и $1:2$) сформирована длинными полимерными цепочками, скрученными и изогнутыми в различных направлениях. Они образуют внутренние полости размером, значительно превышающим размер самих глобул. Это придает большую устойчивость гелей к деформациям, хотя они и являются механически менее прочными, чем таннин-формальдегидный гель.

Таким образом, регулируя соотношение лигнина и таннина в исходном составе органического геля (при постоянстве остальных условий синтеза), можно получать углеродные гели с регулируемой структурой, пористостью и плотностью.

Выводы

В настоящей работе впервые получены углеродные гели контролируемым пиролизом органических таннин-формальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных ксерогелей, синтезированных с различной степенью замещения таннинов пихты на лигнин.

Пористая структура углеродных гелей определяется количеством лигнина, введенного в исходный органический гель. При низком его содержании ($T/L = 1:0,5$) образуется углеродный гель с повышенной плотностью ($0,60 \text{ г/см}^3$) и невысокой удельной поверхностью ($290 \text{ м}^2/\text{г}$). Повышение содержания лигнина до отношений $T/L = 1:1$ и $1:2$ приводит к росту удельной поверхности до 457 и $536 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно, а также к снижению плотности углеродного геля до $0,20$ и $0,13 \text{ г/см}^3$.

Методом СЭМ установлено, что размер частиц-глобул оказывает определяющее влияние на структуру гелей. Структура таннин-формальдегидного углеродного геля сформирована трехмерной сетью полимерных цепочек из однородных глобулярных частиц размером $\leq 10 \text{ нм}$. Менее упорядоченную структуру имеет углеродный гель с небольшим содержанием лигнина ($T/L 1:0,5$), в этом случае сросшиеся конгломераты частиц несимметричной формы образуют клубки размером в несколько десятков микрон. Микроструктура углеродных гелей с высоким содержанием лигнина ($T/L = 1:1$ и $1:2$) сформирована скрученными полимерными цепочками из глобул частично измененной сферической формы с набором полостей размером $6-9 \text{ мкм}$.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что чем меньше размер частиц-глобул в полимерной цепи, однороднее их форма и равномернее распределение в сшитой матрице, тем меньше размер образующихся пор и выше микропористость геля. Путем вариации отношения таннины/лигнин можно регулировать плотность и пористую структуру углеродных таннин-лигнин-формальдегидных гелей.

Благодарности / Acknowledgements

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10326).

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы выражают признательность д.х.н. В.А. Левданскому и н.с. Г.П. Скворцовой за оказание помощи в синтезе органических ксерогелей.

The reported study was supported by Russian Science Foundation, Grant No. 16-13-10326.

The equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS was used in present work.

The authors are grateful to Dr. V.A. Levdansky and G.P. Skvortsova for assisting in the synthesis of organic xerogels.

Список литературы / References

1. Tao Y., Endo M., Kaneko K. A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels. *Recent Patents on Chemical Engineering* 2008. Vol. 1, P. 192–200.
2. Saliger R., Fischer U., Herta C., Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J. Non Cryst Solids*. 1998. Vol. 225, P. 81–85.
3. Zulamita Zapata-Benabith, Giovanna Diossa, Chris. D. Castro, Germán Quintana. Activated Carbon Bio-Xerogels as Electrodes for Super Capacitors Applications. *Procedia Engineering* 2016. Vol. 148, P. 18–24.
4. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Lenz e Silva G.F.B., Kuznetsov B.N., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Rubber-like materials derived from biosourced phenolic resins. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. Vol. 879. 012013.
4. Lee Y.J., Jung J.C., Yi.J., Baek S.H., Yoon J.R., Song I.K. Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double layer capacitor. *CurrAppl Phys*. 2010. Vol. 10(2), P. 682-686.
5. Li W.C., Lu A.H., Guo S.C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde. *Carbon* 2001. Vol. 39, P. 1989–1994.
6. Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: design of experiments approach to materials synthesis. *IndEngChem Res*. 2002. Vol. 41, P. 3151–3162.
7. Scherdel C., Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009. Vol. 126, P. 133-142.
8. Wu D., R. Fu, Z. Sun, Z. Yu. Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde. *J Non Cryst Solids*. 2005. Vol. 351(10-11), P. 915-921.
9. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. New families of carbon gels based on natural resources. *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. Vol. 416, 012022.
10. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels. *Ind. Crops Prod*. 2013. Vol. 41, P. 347-355.
11. Pizzi A. Tannin-Based Biofoams. *A Review JRM*. 2019. Vol. 7(5), P. 477-49212.
12. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon*. 2011. Vol. 49(8), P. 2785-2794.
13. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels. *MicroporMesopor Mater*. 2013. Vol. 168, P. 19–29.
- 14 Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International Journal of Biological Macromolecules* 2015. Vol. 72, P. 834–847.

15. Chorbani M., Liebner F., van Herwijnen H.W.G., Pfungen L., Krahofe M., Budjav E., Konnerth J. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties. *BioResources*. 2016. Vol. 11(3), P. 6727-6741.
16. Tejado A., Kortaberria G., Pen˜ a C., Labidi J., Echeverria J., Mondragon I. Lignins for phenol replacement in novolac-type phenolic formulations, part I: lignophenolic resins synthesis and characterization. *J Appl Polym Sci*. 2007. Vol. 106, P. 2313–2319.
17. Wang M., Leitch M., Xu C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45, P. 3380–3388.
18. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Laborie M.P., Celzard A., Fierro V. Pine tannine based rigid foams: mechanical and thermal properties. *Ind Crops Prod*. 2013. Vol. 43, P. 245-250.
19. Moreno A.H., Arenillas A., Calvo E.G., Bermúdez J.M.A., Angel Menéndez J.A. Carbonization of resorcinol-formaldehyde organic xerogels: effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. Vol. 100, P. 111–116.
20. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Fierro V., Szczurek A., Kuznetsov B.N., Celzard A. Biosourced, highly porous, carbon xerogel microspheres. *RSC Adv*. 2016. Vol. 6, P. 65698 –65708.
21. Diouf P.N., Tibirna C.M., Garcia-Perez M-E., Rouer M., Dube P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from Piceamariana bark. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2013. Vol. 4, P. 1-8.
22. Weinwurm F., Drljo A., Silva T.L.S., Friedl A. Principles of ethanol organosolv lignin precipitation: process simulation and energy demand. *Chemical Engineering Transactions*. 2014. Vol. 39, P. 583-588.
23. *Aerogels Handbook*. Editor-in-Chief Michel A. Aegerter Eds. N. Leventis Matthias, M. Koebel. Springer New York Dordrecht Heidelberg London Springer Science+Business Media, LLC, 2011. P. 916.
24. *IUPAC Manual of Symbols and Terminology*. Appendix 2, Part. 1. IUPAC. *Pure Applied Chemistry*. 1972. Vol. 31(4). P. 579-638.
25. Ustinov E.A., Fenelonov V.B., Yakovlev V.A., Eletsii P.I. Characterization of the porous structure of carbon materials by means of density functional theory. *Kinetics and Catalysis* 2007. Vol. 48(4), P. 589–598.
26. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. New York: Academic Press, 1991. 303 p.
27. Arenillas A., Menendez J.A., Reichenauer G., Celzard A., Fierro V., José F., Maldonado Hodar M., Esther Bailón-García, Nathalie Job. Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications. 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-13897-4>
28. Chen F., M. Xu, L. Wang, J. Li Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin –resorcinol – formaldehyde copolymer. *Bioresources*. 2011. Vol. 6 (2), P. 1262-1272.
29. Chen F., Li J. Synthesis and Structural Characteristics of Organic Aerogels with Different Content of Lignin. *Adv. Mater. Res*. 2010. Vol. 113-114, P. 1837–1840.
30. El Mansouri N-E., Yuan Q., Huang F. Characterization of alkaline lignins for use in pphenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources* 2011. V. 6(3), P. 2647-2662.
31. Stewart D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind Crops Prod*. 2008. Vol. 27, P. 202–207.

32. Kijima M., Hirukawa T., Hanawa F., Hata T. Thermal conversion of alkaline lignin and its structured derivatives to porous carbonized materials. *Bioresource Technology* 2011. Vol. 102, P. 6279–6285.
33. Rey-Raap N., Menéndez J.A., Arenillas A. Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon* 2014. Vol. 78, P. 490–499.
34. Castro C.D., Quintana G.C. Mixture Design Approach on the Physical Properties of Lignin-Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *Int. J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 2015. Article ID 272851, 11.